

(19) 世界的な所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年9月28日 (28.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/101021 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 29/04 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305336
- (22) 国際出願日: 2006年3月17日 (17.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-083398 2005年3月23日 (23.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北原 静夫 (KI-TAHARA, Shizuo) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山口 巖, 外 (YAMAGUCHI, Iwao et al.); 〒1410022 東京都品川区東五反田二丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 規則4.17に規定する申立て:
— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GAS BARRIER RESIN COMPOSITION HAVING OXYGEN-ABSORBING PROPERTY AND GAS BARRIER STRUCTURE HAVING OXYGEN-ABSORBING PROPERTY INCLUDING THE SAME

(54) 発明の名称: 酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物及びこれを含有してなる酸素吸収性ガスバリアー構造体

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a gas barrier resin composition which is excellent in the oxygen-absorbing property and further excellent in the adhesiveness with an olefin resin, and a structure comprising the composition, and a multilayer structure including the structure. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A gas barrier resin composition having oxygen-absorbing property, which comprises a cyclized conjugated diene polymer and an ethylene-vinyl alcohol copolymer exhibiting a specific oxygen permeation rate. The above gas barrier resin composition having oxygen-absorbing property, which further comprises an α -olefin resin. A gas barrier structure having oxygen-absorbing property produced by molding the above gas barrier resin composition having oxygen-absorbing property. A gas barrier multilayer structure having oxygen-absorbing property, which comprises a layer of the above gas barrier structure having oxygen-absorbing property and a sealing material layer.

(57) 要約: 【課題】 酸素吸収性に優れ、更にオレフィン樹脂との接着性にも優れたガスバリアー性樹脂組成物及びこれを含有してなる構造体、並びにこれを含有してなる多層構造体を提供する。【解決手段】 共役ジエン重合体環化物と特定の酸素透過速度を有するエチレン-ビニルアルコール共重合体とを含有してなる酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物。更に α -オレフィン樹脂を含有してなる酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物。該酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物を成形してなる酸素吸収性ガスバリアー構造体。該酸素吸収性ガスバリアー性構造体層と密封材層とを有してなる酸素吸収性ガスバリアー多層構造体。

明 細 書

酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物及びこれを含有してなる酸素吸収性ガスバリアー構造体

技術分野

[0001] 本発明は、酸素吸収性に優れたガスバリアー樹脂組成物及びこれを含有してなる構造体に関する。更に詳しくは、酸素吸収性に優れ、更にオレフィン樹脂との接着性にも優れたガスバリアー樹脂組成物及びこれを含有してなる構造体、並びにこれを含有してなる多層構造体に関する。

背景技術

[0002] エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物は、熱可塑性であって、溶融押出成形、射出成形、中空成形等の種々の方法で成形が可能であり、酸素バリアー性を有していることから、包装用のフィルム、シートやボトル等の容器の材料として賞用されている。

ところが、その酸素バリアー性は必ずしも十分であるとはいえず、いくつかの改良方法が提案されている。例えば、特許文献1には、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物とステアリン酸コバルト等の酸化触媒とからなる酸素バリアー性樹脂組成物が提案されている。また、特許文献2及び3には、ポリオレフィン及び酸化触媒とからなる組成物をエチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物中に分散させた酸素バリアー性樹脂組成物やポリオレフィン及びエチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物と酸化触媒とからなる酸素バリアー性樹脂組成物が開示されている。

[0003] しかしながら、これらの技術によっても、酸素吸収性は僅かに改良されるに過ぎず、一方で、添加する酸化触媒の影響でエチレン-酢酸ビニル鹼化物共重合体の一部が酸化され、その結果、臭気が発生するという問題点を有している。

また、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物は、特にポリオレフィン樹脂との相溶性に劣り、この両者を含有する樹脂組成物から押出成形等により、フィルムやボトル等を成形すると不均一な相分離異物を生じやすく、外観を著しく損ねるという問題点をも有している。

[0004] 特許文献1:特開平4-211444号公報

特許文献2:特開平5-156095号公報

特許文献3:特開平5-170980号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 従って、本発明の目的は、酸素吸収性に優れ、更にオレフィン樹脂との接着性にも優れたガスバリアー樹脂組成物及びこれを含有してなる構造体、並びにこれを含有してなる多層構造体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者は、上記課題を解決するためにガスバリアー性樹脂組成物を構成する重合体の種類について鋭意検討を重ねた結果、特定の共役ジエン重合体環化物とエチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物とからなる樹脂組成物が上記目的に適うことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

- [0007] かくして本発明によれば、共役ジエン重合体環化物と $0.2 \sim 20 \text{cc} (20 \mu\text{m}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)の酸素透過速度を有するエチレン-ビニルアルコール共重合体とを含有してなる酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物が提供される。

なお、本発明において、「 $\text{cc} (20 \mu\text{m}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)」とは、 20°C 、相対湿度65%の測定条件下において、1気圧の差圧下で、厚さ $20 \mu\text{m}$ 、面積 1m^2 のフィルムを、1日に透過する酸素の量を示す単位である。

上記共役ジエン重合体環化物は、10%以上の不飽和結合減少率を有するものであることが好ましい。

上記共役ジエン重合体環化物は、30～75%の不飽和結合減少率を有するものであることが更に好ましい。

本発明において、共役ジエン重合体環化物が、[ポリイソプレン環化物]及び/又は[重量平均分子量が1,000～500,000の芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくとも一つの共役ジエン重合体ブロックと、を有してなるブロック共重合体の環化物]であることが好ましい。

また、本発明において、共役ジエン重合体環化物が8,000ppm以下の酸化防止剤を有するものであることが好ましい。

[0008] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物において、共役ジエン重合体環化物とエチレンービニルアルコール共重合体との重量比(共役ジエン重合体環化物/エチレンービニルアルコール共重合体)が50/50~5/95であることが好ましい。

上記共役ジエン重合体環化物とエチレンービニルアルコール共重合体との重量比(共役ジエン重合体環化物/エチレンービニルアルコール共重合体)は、40/60~20/80であることが更に好ましい。

本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物は、更に0.2~20cc(20 μ m)/m²・day・atm(20℃、相対湿度65%)の酸素透過速度を有するエチレンービニルアルコール共重合体以外の、 α -オレフィン樹脂を含有することが好ましい。

また、本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物において、0.2~20cc(20 μ m)/m²・day・atm(20℃、相対湿度65%)の酸素透過速度を有するエチレンービニルアルコール共重合体以外の、 α -オレフィン樹脂の含有量が、共役ジエン重合体環化物100重量部に対して、10~150重量部であることが好ましい。

[0009] 更に、本発明によれば、本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物を成形してなる酸素吸収性ガスバリアー構造体が提供される。

本発明の酸素吸収性ガスバリアー構造体は、好適には、1cc(20 μ m)/m²・day・atm(20℃、相対湿度65%)以下の酸素透過速度を有する。

更に、本発明によれば、上記酸素吸収性ガスバリアー構造体の層(以下、「酸素吸収性ガスバリアー構造体層」ということがある。)と密封材層とを有してなる酸素吸収性ガスバリアー多層構造体が提供される。

更に、本発明によれば、上記酸素吸収性ガスバリアー多層構造体からなる包装材料が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物は、酸素吸収性に優れ、オレフィン樹脂等との接着性にも優れている。また、本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物は、遷移金属の使用を必須としないので、安全性が高く、金属探知や電子レンジ等での使用にも問題がなく、包装材料の劣化による強度低下等の恐れがない。本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物は、優れた酸素吸収性とガスバリアー性

とを兼ね備えており、しかもオレフィン樹脂等との接着性にも優れているので、これと密封材とを積層することにより、ガスバリアー層を別途設けることなく、酸素吸収性ガスバリアー多層構造体を形成することができる。

本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体は、酸素吸収性及びガスバリアー性に優れ、各種食品、化学品、医薬品、化粧品等の包装材料として好適である。

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物は、共役ジエン重合体環化物と0.2～20cc(20 μ m)/m²·day·atm(20℃、相対湿度65%)の酸素透過速度を有するエチレンービニルアルコール共重合体とを含有してなる。

本発明で用いる共役ジエン重合体環化物は、共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化反応させて得られるものである。

共役ジエン重合体としては、共役ジエン単量体の単独重合体及び共重合体並びに共役ジエン単量体とこれと共重合可能な単量体との共重合体を使用することができる。

共役ジエン単量体は、特に限定されず、その具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン等が挙げられる。

これらの単量体は、1種類を単独で使用しても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0012] 共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、*o*-クロルスチレン、*m*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレン、*p*-プロモスチレン、2,4-ジプロモスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテン等の鎖状オレフィン単量体；シクロペンテン、2-ノルボルネン等の環状オレフィン単量体；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7

ーオクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等の非共役ジエン単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等のその他の(メタ)アクリル酸誘導体；等が挙げられる。

これらの単量体は、1種類を単独で使用しても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0013] 共役ジエン単量体の単独重合体及び共重合体の具体例としては、天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム(BIR)等を挙げることができる。中でも、ポリイソプレンゴム及びポリブタジエンゴムが好ましく、ポリイソプレンゴムがより好ましい。

これらの共役ジエン重合体は、1種類を単独で使用しても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0014] 共役ジエン単量体とこれと共重合可能な単量体との共重合体の具体例としては、スチレン-イソプレンゴム(SIR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、イソプレン-イソブチレン共重合体ゴム(IIR)、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合体ゴム(EPDM)等を挙げることができる。

中でも、重量平均分子量が1,000～500,000の芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくとも一つの共役ジエン重合体ブロックと、を有してなるブロック共重合体が好ましい。

これらの共役ジエン重合体は、1種類を単独で使用しても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0015] 共役ジエン重合体における共役ジエン単量体単位の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択されるが、通常、40モル%以上、好ましくは60モル%以上、更に好ましくは75モル%以上である。共役ジエン単量体単位の含有量が少なすぎると、適切な範囲の不飽和結合減少率を得ることが困難になる恐れがある。

共役ジエン重合体の重合方法は常法に従えばよく、例えば、チタン等を触媒成分として含むチーグラー系重合触媒、アルキルリチウム重合触媒又はラジカル重合触媒等の適切な触媒を用いて、溶液重合又は乳化重合により行われる。

- [0016] 本発明で用いる共役ジエン重合体環化物は、酸触媒の存在下、共役ジエン重合体を環化反応に供することにより、前記の共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分を環化させて得られる。

環化反応に用いる酸触媒としては、公知のものが使用できる。その具体例としては、硫酸；フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、炭素数2～18のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸、これらの無水物及びアルキルエステル等の有機スルホン酸化合物；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアンモニウムクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄等のルイス酸；等が挙げられる。これらの酸触媒は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。中でも、有機スルホン酸化合物が好ましく、p-トルエンスルホン酸やキシレンスルホン酸がより好ましい。

酸触媒の使用量は、共役ジエン重合体100重量部当たり、通常、0.05～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.3～2重量部である。

- [0017] 環化反応は、通常、共役ジエン重合体を炭化水素溶媒中に溶解して行う。

炭化水素溶媒としては、環化反応を阻害しないものであれば特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素；等が挙げられる。これらの炭化水素溶媒の沸点は、70℃以上であることが好ましい。

共役ジエン重合体の重合反応に用いる溶媒と環化反応に用いる溶媒とは、同一種であってもよい。この場合は、重合反応が終了した重合反応液に環化反応用の酸触媒を添加して、重合反応に引き続いて環化反応を行うことができる。

炭化水素溶媒の使用量は、共役ジエン重合体の固形分濃度が、通常、5～60重量%、好ましくは20～40重量%となる範囲である。

- [0018] 環化反応は、加圧、減圧及び大気圧のいずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましい。環化反応を、乾燥気流下、特に乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分によって引き起こされる副反応を

抑えることができる。

環化反応における、反応温度や反応時間は、特に限定されない。反応温度は、通常、50～150℃、好ましくは70～110℃であり、反応時間は、通常、0.5～10時間、好ましくは2～5時間である。

環化反応を行った後、常法により、酸触媒を不活性化し、酸触媒残渣を除去し、次いで炭化水素系溶媒を除去して、固形状の共役ジエン重合体環化物を得ることができる。

- [0019] 本発明で使用する共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率は、10%以上であることが好ましい。不飽和結合減少率は、より好ましくは30～75%、更に好ましくは40～60%である。共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率は、環化反応における酸触媒の量、反応温度及び反応時間等を適宜選択して調節することができる。

共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率が上記範囲内にあるとき、本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物の酸素吸収性が優れたものとなる。

- [0020] ここで、不飽和結合減少率は、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、不飽和結合が環化反応によって減少した程度を表す指標であり、以下のようにして求められる数値である。即ち、プロトンNMR分析により、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、全プロトンのピーク面積に対する二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積の比率を、環化反応前後について、それぞれ求め、その減少率を計算する。

いま、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、環化反応前の全プロトンピーク面積をSBT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSBU、環化反応後の全プロトンピーク面積をSAT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSAUとすると、

環化反応前の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SB)は、

$$SB = SBU / SBT$$

環化反応後の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SA)は、

$$SA = SAU / SAT$$

従って、不飽和結合減少率は、下記式により求められる。

$$\text{不飽和結合減少率(\%)} = 100 \times (\text{SB} - \text{SA}) / \text{SB}$$

- [0021] 共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定される標準ポリスチレン換算値で、通常、1,000～1,000,000、好ましくは10,000～700,000、より好ましくは30,000～500,000である。共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量は、環化に供する共役ジエン重合体の重量平均分子量を適宜選択して調節することができる。

共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量が低すぎると、フィルムに成形し難く、機械的強度が低くなる恐れがある。共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量が高すぎると、環化反応の際の溶液粘度が上昇して、取扱い難くなると共に、押出成形時の加工性が低下する恐れがある。

共役ジエン重合体環化物のゲル(トルエン不溶分)量は、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるが、実質的にゲルを有しないことが特に好ましい。ゲル量が多いと、フィルムの平滑性を損なう恐れがある。

- [0022] 本発明において、共役ジエン重合体環化物の加工時の安定性を担保するため、共役ジエン重合体環化物に酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤の量は、共役ジエン重合体環化物の重量に対して、通常、8,000ppm以下、好ましくは10～5,000ppm、更に好ましくは50～3,000ppmの範囲である。

但し、酸化防止剤の添加量が多すぎると酸素吸収性を低下させるので、加工時の安定性を考慮しながら、添加量を適宜調節することが肝要である。

- [0023] 酸化防止剤は、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものであれば、特に制限されない。このような酸化防止剤の代表的なものとしては、ヒンダードフェノール系、リン系及びラクトン系の酸化防止剤を挙げることができる。また、アミン系光安定化剤(HALS)を添加してもよい。これらの酸化防止剤は、2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリストールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ

ドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサシ-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、ジエチル[(3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル)メチル]ホスフォネート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-*t*-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6-トリイル)トリ-*p*-クレゾール、ヘキサメチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3, 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニルアクリレート等を示すことができる。

[0024] リン系酸化防止剤としては、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、亜リン酸ビス[2, 4-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステル、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)[1, 1-ビフェニル]-4, 4'-ジイルビスホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等を示すことができる。

また、5, 7-ジ-*t*-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン等と α -キシレンとの反応生成物であるラクトン系酸化防止剤を併用してもよい。

アミン系光安定化剤(HALS)としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等が挙げられる。

[0025] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物のもう一つの必須構成成分であるエチレンービニルアルコール共重合体は、構造上、エチレンとビニルアルコールとを主構成単位とする共重合体であるが、実際には、エチレンと脂肪酸ビニルエステルとの共重合体を、アルカリ触媒等によって鹸化することによって得られる。

エチレンと共重合する脂肪酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、そのほかに、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等を使用したものであってもよい。本発明で使用するエチレンービニルアルコール共重合体は、鹸化の方法によって特に限定されない。

[0026] 本発明で使用するエチレンービニルアルコール共重合体において、エチレン含有量は、15モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましく、35～45モル%であることが特に好ましい。なお、エチレン含有量は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

エチレン含有量がこの範囲内にることにより、共役ジエン重合体環化物との相溶性が良好となり、得られる共役ジエン重合体環化物とエチレンービニルアルコール共重合体とを含有してなる樹脂組成物のガスバリアー性が優れたものとなる。

エチレンービニルアルコール共重合体は、一種類を単独で使用しても、二種類以上を併用してもよい。

異なるエチレン含有量を有する二種類以上のエチレンービニルアルコール共重合体を併用するときのエチレンービニルアルコール共重合体混合物におけるエチレン含有量は、その配合重量比から求めることができる。

[0027] エチレンービニルアルコール共重合体のビニルエステル部分の鹸化度(ビニルアルコール構造を有する単量体単位部分とビニルエステル構造を有する単量体単位部分との合計に対するビニルアルコール構造を有する単量体単位部分の比率)は、好適には90モル%以上であり、より好適には95モル%以上であり、特に好適には97%以上である。

鹸化度は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

エチレンービニルアルコール共重合体の鹸化度が上記範囲内にるとき、これを用いて得られる共役ジエン重合体環化物とエチレンービニルアルコール共重合体とを

含有してなる樹脂組成物のガスバリアー性が優れたものとなる。また、エチレンービニルアルコール共重合体の熱安定性が良好で、これを用いて得られる樹脂組成物の成形物にゲルや、いわゆるブツ等の異物が生じることがない。

異なる酸化度を有する二種類以上を併用するときのエチレンービニルアルコール共重合体混合物における酸化度は、その配合重量比から求める。

- [0028] 本発明で使用するエチレンービニルアルコール共重合体は、その酸素透過速度が、 $20\mu\text{m}$ の厚さのフィルムについて、 20°C 、相対湿度65%の条件下で測定したときに、 $0.2\sim 20\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であることが必要である。即ち、上記温度及び湿度の条件下で、1気圧の差圧がある状態で厚さ $20\mu\text{m}$ 、面積 1m^2 のフィルムを1日の間に透過する酸素の体積が $0.2\sim 20\text{cc}$ であることが必要である。

エチレンービニルアルコール共重合体の酸素透過速度は、好ましくは $0.2\sim 10\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)であり、より好ましくは $0.2\sim 2\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)である。

- [0029] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物において、共役ジエン重合体環化物とエチレンービニルアルコール共重合体との重量比率(共役ジエン重合体環化物/エチレンービニルアルコール共重合体)は、 $50/50\sim 5/95$ であることが好ましく、 $40/60\sim 20/80$ であることが更に好ましい。

共役ジエン重合体環化物とエチレンービニルアルコール共重合体との重量比率が上記範囲内にあるときに、得られる樹脂組成物の酸素吸収性が良好なものとなる。

- [0030] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物は、共役ジエン重合体環化物及びエチレンービニルアルコール共重合体に加えて、 $0.2\sim 20\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)の酸素透過速度を有するエチレンービニルアルコール共重合体以外の、 α -オレフィン樹脂を含有していてもよい。

$0.2\sim 20\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)の酸素透過速度を有するエチレンービニルアルコール共重合体以外の、 α -オレフィン樹脂を含有することにより、本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物は取扱い性に優れたものとなる。

$0.2\sim 20\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)の酸素透過速度を

有するエチレンービニルアルコール共重合体以外の、 α -オレフィン樹脂の含有量は、共役ジエン重合体環化物100重量部に対して、好ましくは10~150重量部、更に好ましくは30~100重量部である。

[0031] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物に好適に使用できる0.2~20cc(20 μ m)/m²·day·atm(20℃、相対湿度65%)の酸素透過速度を有するエチレンービニルアルコール共重合体以外の、 α -オレフィン樹脂は、 α -オレフィンの単独重合体、2種類以上の α -オレフィンの共重合体又は α -オレフィンと α -オレフィン以外の単量体との共重合体の何れであってもよく、また、これらの(共)重合体を変性したものであってもよい。

[0032] ポリ α -オレフィン樹脂の具体例としては、エチレン、プロピレン等の α -オレフィンの単独重合体又は共重合体、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、メタロセンポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレン、メタロセンポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン等の α -オレフィン単独重合体；エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体、例えば、エチレンープロピレンランダム共重合体、エチレンープロピレンブロック共重合体、エチレンープロピレンーポリブテンー1共重合体及びエチレンー環状オレフィン共重合体等； α -オレフィンを主体とする、 α -オレフィンとカルボン酸不飽和アルコールとの共重合体及びその鹼化物、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体等； α -オレフィンを主体とする、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸エステル又は α 、 β -不飽和カルボン酸等との共重合体、例えば、エチレンー α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体(エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体等)、エチレンー α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体(エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体等)等；ポリエチレンやポリプロピレン等の α -オレフィン(共)重合体をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリ α -オレフィン樹脂；エチレンとメタクリル酸との共重合体等にNaイオンやZnイオンを作用させたアイオノマー樹脂；これらの混合物；等を挙げることができる。

これらの樹脂のうち、ポリエチレン、ポリプロピレン、ランダム及びブロック状のエチレン-プロピレン共重合体が好ましい。

[0033] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り、共役ジエン重合体環化物以外の公知の酸素吸収性成分を含有していてもよい。共役ジエン重合体環化物以外の酸素吸収性成分の量は、酸素吸収性成分の全量(共役ジエン重合体環化物と共役ジエン重合体環化物以外の酸素吸収性成分との合計量)に対して、50重量%未満、好ましくは40重量%未満、更に好ましくは30重量%未満である。

[0034] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物には、共役ジエン重合体環化物、 $0.2 \sim 20 \text{cc} (20 \mu\text{m}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20℃、相対湿度65%)の酸素透過速度を有するエチレン-ビニルアルコール共重合体、及び α -オレフィン樹脂以外の樹脂を併用していてもよい。その使用量は、本発明の効果を損なわない限り、特に限定されないが、好ましくは、酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物全量に対して、20重量%以下である。

[0035] このような樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂;ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12、MXDナイロン(ポリメタキシリレンアジバミド)、及びこれらの共重合体等のポリアミド樹脂;ポリアラミド樹脂;ポリカーボネート樹脂;ポリスチレン樹脂;ポリアセタール樹脂;フッ素樹脂;ポリエーテル系、アジペートエステル系、カプロラクトンエステル系、ポリ炭酸エステル系等の熱可塑性ポリウレタン;ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化ビニル樹脂;ポリアクリロニトリル;これらの混合物;等を挙げることができる。

これらの併用可能な樹脂は、ガスバリアー性、強度や靱性や剛性等の機械的特性、耐熱性、印刷性、透明性、接着性等、所望の要求特性を勘案して、酸素吸収性ガスバリアー構造体とする目的に応じて、適宜選択することができる。これらの樹脂は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0036] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物の調製方法には、特に限定はなく、共役ジエン重合体環化物、 $0.2 \sim 20 \text{cc} (20 \mu\text{m}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20℃、相対湿度

65%)の酸素透過速度を有するエチレン-ビニルアルコール共重合体、及び必要に応じて用いられる他の樹脂や各種添加物を、任意の方法で混合すればよい。具体的には、一軸押出機又は二軸等の多軸押出機、パンナリーミキサー、ロール、ニーダー等の各種混練装置を用いて行うことができる。混合温度は、好ましくは150～250℃の範囲である。

- [0037] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー構造体は、本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物を成形してなる。

構造体の形状は、特に限定されず、その代表的なものとしては、シート状、フィルム状、板状等を挙げることができる。

酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物を構造体に成形する方法は、特に限定されず、構造体の所望の形状に応じた方法を採用すればよい。例えば、酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物をフィルムに成形する方法としては、各層を構成する樹脂組成物等を溶媒に溶かした後、概ね平坦な面上に溶液を塗布・乾燥する溶液キャスト法を挙げることができる。また、例えば、各層を構成する樹脂組成物等を押出機で溶融混練した後、T-ダイ、サーキュラーダイ(リングダイ)等を通して所定の形状に押出すことにより、T-ダイ法フィルム、ブローンフィルム等が得られる。押出機としては、一軸押出機、二軸押出機、パンナリーミキサー等の混練機を使用することができる。T-ダイ法フィルムはこれを二軸延伸することにより、二軸延伸フィルムとすることができる。

- [0038] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー構造体は、その表面に、金属箔を積層したものであってもよく、また、金属薄膜を蒸着によって形成したものであってもよい。

これらの場合において、金属としては、気体透過性の低いアルミニウムが好ましい。

また、シリカやアルミナ等の金属酸化物を単独で又は併用して、構造体表面に蒸着したものであってもよい。

- [0039] 酸素吸収性ガスバリアー構造体は、気体の透過を阻止する機能を有する。酸素吸収性ガスバリアー構造体は、これを最外層として、例えば、袋状の包装材料を構成することにより、外部からの酸素等の気体の透過を阻止する。

また、酸素吸収性ガスバリアー構造体層を外層、密封材層を内層とする包装材料

を用いて、例えば、袋状の包装容器を構成したときに、密封材層を介して包装材料内部の酸素を吸収する機能を有する層となる。

本発明の酸素吸収性ガスバリアー構造体は、通常、 $1\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)以下、好ましくは、 $0.5\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)以下の酸素透過速度を有する。

- [0040] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体は、本発明の酸素吸収性ガスバリアー構造体層と密封材層とを積層してなる。

本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体において、密封材層は、熱によって溶融して相互に接着する(ヒートシールされる)ことによって、本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体から構成される包装容器に包装容器外部と遮断された空間を形成する機能を有し、かつ、包装容器内部において酸素吸収性ガスバリアー樹脂構造体層と被包装物との直接接触を防ぎつつ酸素を透過させて酸素吸収性ガスバリアー樹脂構造体層に吸収させる層である。

- [0041] 密封材層の形成に用いられるヒートシール性樹脂の具体例としては、本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物に好適に使用できるものとして例示した α -オレフィン樹脂を示すことができる。なお、エチレン-ビニルアルコール共重合体については、その酸素透過速度による制限はない。これらの樹脂は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

- [0042] 本発明において、密封材層を構成するヒートシール性樹脂には、必要に応じて、酸化防止剤;耐熱安定剤;耐候性安定剤;紫外線吸収剤;光安定剤;粘性付与剤;帯電防止剤;充填剤;可塑剤;ブロッキング防止剤;防曇剤;滑剤;補強材;脱臭剤や吸着剤;難燃剤;脱水剤;ポットライフ延長剤;着色剤;顔料;発泡剤;離型剤;カップリング剤;界面活性剤;レベリング剤;ハジキ改良剤;等を添加することができる。

- [0043] 酸化防止剤としては、共役ジエン重合体環化物に添加しうるものと同様の種類のものを挙げることができる。

粘性付与剤としては、水添石油樹脂、水添テルペン樹脂、ひまし油誘導体、ソルビタン高級脂肪酸エステル、低分子量ポリブテン等を挙げることができる。

帯電防止剤としては、高級脂肪酸のグリセリンエステルやソルビタン酸エステル、ポ

リエチレングリコールエステル等を挙げることができる。

充填剤としては、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン等を挙げることができる。

可塑剤としては、フタル酸エステル、グリコールエステル等を挙げることができる。

ブロッキング防止剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、ゼオライト、でんぷん等を示すことができる。ブロッキング防止剤は、樹脂に練り込んでもよく、樹脂の表面に付着させてもよい。

防曇剤としては、ジグリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノパルミテート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンジラウレート、トリグリセリンモノオレエート等の高級脂肪酸グリセリド；ポリエチレングリコールオレエート、ポリエチレングリコールラウレート、ポリエチレングリコールパルミテート、ポリエチレングリコールステアレート等のポリエチレングリコール高級脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレン高級脂肪酸アルキルエーテル；等を挙げることができる。

[0044] 滑剤としては、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；高級脂肪酸エステル；ワックス；等を挙げることができる。

補強材としては、金属繊維、ガラス繊維、炭素繊維等を挙げることができる。

脱臭剤や吸着剤としては、それ自体公知のもの、例えば、天然ゼオライト、合成ゼオライト、シリカゲル、活性炭、添着活性炭、活性白土、活性酸化アルミニウム、クレー、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、酸化マグネシウム、酸化鉄、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化鉄、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、合成ハイドロタルサイト、アミン担持多孔性シリカ等を挙げることができる。これらのうち、アルデヒドとの反応性の観点から、アミン担持多孔質シリカ等のアミノ基を含むものが好ましい。

これらの脱臭剤や吸着剤は、一種類を単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

また、これらの脱臭剤や吸着剤は、密着材層に容易にかつ均一に分布させるために、分散平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

難燃剤としては、リン酸エステル、ハロゲン化リン酸エステル、ハロゲン化物等を挙げることができる。

[0045] 脱水剤としては、アルカリ土類金属酸化物等を挙げることができる。

ポットライフ延長剤としては、アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチル等を挙げることができる。

着色剤ないし顔料としては、フタロシアニン系、インジゴ系、キナクリドン系、金属錯塩系等の各種アゾ系顔料；塩基性及び酸性の水溶性染料；アゾ系、アントラキノン系及びペリレン系の油溶性染料；酸化チタン系、酸化鉄系、複合酸化物系等の金属酸化物；クロム酸塩系、硫化物系、ケイ酸塩系、炭酸塩系等のその他の無機顔料を挙げることができる。

発泡剤としては、塩化メチレン、ブタン、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

離型剤としては、ポリエチレンワックス、シリコンオイル、長鎖カルボン酸、長鎖カルボン酸金属塩等を挙げることができる。

カップリング剤としては、シラン系、チタネート系、クロム系、アルミニウム系のカップリング剤を挙げることができる。

[0046] 本発明の密封材層の20℃、相対湿度65%の条件下における酸素透過度は、層の数や膜厚、構成材料によらずに $200\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以上であることが好ましく、 $400\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以上であることが特に好ましい。密封材層の酸素透過度が $200\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ より低いと、酸素吸収性ガスバリアー構造体層により行われる酸素吸収に対して律速となり、包装容器の酸素吸収速度が低下する恐れがある。

なお、透過度は、単位分圧差で単位時間に単位面積の試験片を通過する気体の体積で表され、JIS K7126「プラスチックフィルム及びシートの気体透過度試験方法」に規定された方法によって測定することができる。

[0047] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体の形状は、特に限定されず、フィルム状、シート状、板状等のいずれであってもよく、また、ボトル等の種々の成形品の形状でもよい。

[0048] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体において、酸素吸収性ガスバリアー構造体層の外側に、耐熱性付与等の目的で、保護層を形成することができる。

保護層に用いる樹脂としては、高密度ポリエチレン等のエチレン重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体等のプロピレン重合体；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；等を挙げることができる。これらのうち、ポリアミド及びポリエステルが好ましい。

[0049] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体は、基本的に、酸素吸収性ガスバリアー構造体層及び密封材層が積層されてなるが、必要に応じて支持基材層を有していてもよい。

支持基材層を構成する材料としてはポリ α -オレフィン樹脂；ポリエチレンテレフタレート(PET)等のポリエステル樹脂；ポリアミド6やポリアミド6-ポリアミド66共重合体等のポリアミド樹脂；天然繊維；合成繊維；これらを抄造して得られる紙；が用いられる。

支持基材層は、本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体の酸素吸収性バリアー構造体層と密封材層との間にあってもよいが、酸素吸収性ガスバリアー構造体層の外側に設けるのが好ましい。

[0050] また、本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体においては、酸素吸収性ガスバリアー構造体層と密封材層との接着性が良好であるので、特にこれらの層間には接着剤層を設ける必要はないが、各層間の接着性を向上させるために接着剤層を形成してもよい。接着剤層には、熱によって熔融し相互に融着し得る樹脂のフィルム又はシートを使用することができる。このような樹脂の具体例としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンの単独重合体又は共重合体；エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体；ポリエチレンやポリプロピレン等の α -オレフィン(共)重合体をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリ α -オレフ

イン樹脂;エチレンとメタクリル酸との共重合体等にNaイオンやZnイオンを作用させたアイオノマー樹脂;これらの混合物;等を挙げることができる。

[0051] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体の厚さは、特に限定されない。

本発明の多層フィルムの全体厚さは、通常、15 μ m以上、250 μ m未満であり、好ましくは50～150 μ mである。全体の厚さを上記範囲とすることにより、透明性に優れた多層フィルムとすることができる。

酸素吸収性ガスバリアー層の厚さは、通常、5～50 μ m程度であり、好ましくは、7～30 μ m程度である。

密封材層の厚さは、通常、10～150 μ m程度であり、好ましくは、20～100 μ m程度である。

各層の厚さが薄すぎると、厚さが不均一となったり、剛性や機械的強度が不足したりする恐れがある。また、ヒートシール性樹脂の場合には、厚すぎても薄すぎてもヒートシール性が発揮されない恐れがある。

[0052] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体の製造方法は特に限定されず、多層構造体を構成する各層の単層構造体(フィルム等)を得て、これらを積層してもよく、多層構造体を直接成形してもよい。

例えば、単層フィルムから、押しコート法や、サンドイッチラミネーション、ドライラミネーションによって多層フィルム等の多層構造体を製造することができる。

多層押出フィルムの製造には、公知の共押出成形法を用いることができ、例えば樹脂の種類に応じた数の押出機を用いて、押出成形を行えばよい。

共押出成形法としては、共押出ラミネーション法、共押出シート成形法、共押出インフレーション成形法等を挙げることができる。

一例を示せば、水冷式又は空冷式インフレーション法により、酸素吸収性ガスバリアー構造体層及び密封材層を、それぞれ、構成する各樹脂を、数台の押出機によりそれぞれ溶融加熱し、多層環状ダイから、例えば、190～210℃の押出温度で押出し、直ちに冷却水等の液状冷媒により急冷固化させることによってチューブ状原反とすることができる。

[0053] 多層シートの製造に当たっては、酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物、密封材用

樹脂、及び必要に応じて使用する支持基材層用樹脂の温度を160～250℃とすることが好ましい。160℃未満では厚さむらやフィルム切れを生じ、250℃を超えるとフィルム切れを引き起こす場合がある。より好ましくは、170～230℃である。

多層シート製造時のフィルム巻取り速度は、通常、2～200m/分、好ましくは50～100m/分である。巻取り速度が2m/分以下であると生産効率が悪くなる恐れがあり、200m/分を超えるとフィルムの冷却を十分に行うことができず、巻取り時に融着する場合がある。

- [0054] 多層シートが延伸可能な材料からなり、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン等のように、延伸することによってフィルム特性が向上する場合は、共押出によって得られた多層シートを更に一軸又は二軸延伸することができる。必要であれば、更にヒートセットすることもできる。

延伸倍率は、特に限定されないが、通常、縦方向(MD)及び横方向(TD)に、それぞれ、1～5倍、好ましくは、縦横方向に、それぞれ、2.5～4.5倍である。

延伸は、テンター延伸方式、インフレーション延伸方式、ロール延伸方式等の公知の方法で行うことができる。延伸の順序は、縦横いずれが先でも構わないが、同時に好ましく、チューブラー同時二軸延伸法を採用してもよい。

- [0055] また、酸素吸収性多層構造体の外層には、例えば、文字、図形、記号、絵柄、模様等の所望の印刷絵柄を通常の印刷法で表刷り印刷あるいは裏刷り印刷等を施すことができる。

- [0056] 本発明の酸素吸収性多層構造体は、包装材料として有用である。

本発明の酸素吸収性多層構造体からなる包装材料から、密封材層側を内面として、種々の形態の容器、例えば、ゲーベルトップ、ブリックタイプ、立方体、正四面体等の形状を有する液体包装用容器、その他トレーやカップ状の容器、パウチ状の容器等を得ることができる。

これらの包装容器を得るための成形法は、特に限定されず、酸素吸収性ガスバリアー多層構造体からなる包装材料を、これを構成する樹脂の融点以下の温度で再加熱し、絞り成形、真空成形、圧空成形、プレス成形等の熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、又はインフレーション延伸法等により、一軸又は二軸延伸する

ことによって、延伸された成形品を得ることができる。

- [0057] 本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体からなる包装材料から得られる包装容器は、例えば、ジュース、コーヒー、茶、ゼリー飲料、健康飲料等の液体飲料；調味液、ソース、食用油、ドレッシング、液体だし、トマトケチャップ、マヨネーズ、味噌、すり下ろし香辛料等の調味料；ジャム、クリーム、ヨーグルト、ゼリー等のペースト状食品；液体スープ、煮物、漬物、シチュー等の液体加工食品；等に代表される液体系食品や；その他農薬や殺虫剤等の固体状や溶液状の化学薬品；液体及びペースト状の医薬品；化粧品、化粧クリーム、化粧乳液、整髪料、染毛剤等の化粧用品；歯磨きペースト、シャンプー、石鹸、洗剤等の洗剤類；医療器材；等種々の物品を収納することができる。本発明の包装容器は、容器外部から酸素が侵入することがなく、また容器内部の酸素は酸素吸収性ガスバリアー構造体層によって吸収されることから、物品の酸化腐食等が防止され、長期間の良好な品質保持が可能となる。

実施例

- [0058] 以下に製造例及び実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、各例中の部及び％は特に断りのない限り、質量基準である。

なお、各特性は、以下の方法により評価した。

[共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量(Mw)]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン換算分子量として求める。

- [0059] [共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率]

下記(i)及び(ii)の文献に記載された方法を参考にして、プロトンNMR測定により求める。

(i) M. A. Golub and J. Heller, Can. J. Chem., 第41巻, p. 937(1963)

(ii) Y. Tanaka and H. Sato, J. Polym. Sci.:Poly. Chem. Ed., 第17巻, p. 3027(1979).

いま、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、環化反応前の全プロトンピーク面積をSBT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSBU

、環化反応後の全プロトンピーク面積をSAT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSAUとすると、

環化反応前の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SB)は、

$$SB = SBU / SBT$$

環化反応後の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SA)は、

$$SA = SAU / SAT$$

従って、不飽和結合減少率は、下記式により求められる。

$$\text{不飽和結合減少率}(\%) = 100 \times (SB - SA) / SB$$

[0060] [酸素濃度]

酸素濃度計(米国セラマテック社製、「フードチェッカー HS-750」)を用いて測定する。単位は容積%である。

[酸素透過速度]

JIS K7126に準拠した差圧法により、差圧式ガス・蒸気透過率測定装置(差圧式ガス透過装置:GTRテック社製、「GTR-30XAD2」, 検出器:ヤナコテクニカルサイエンス社製、「G2700T・F」)を用いて、 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度65%、透過面の形状:直径4.4cmの円の条件で、測定する。単位は、 $\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ である。

[0061] [透湿度]

JIS Z0208のカップ法に従って、透過面の形状を直径6.0cmの円として、 40°C 、相対湿度65%の条件で測定する。単位は、 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ である。

[ラミ強度]

JIS K6854に従い、T型剥離試験を行う。単位は、 $\text{g}/15\text{mm}$ である。

[0062] (製造例1:共役ジエン重合体環化物AKの製造)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサノ-8,000部、スチレン320部及びn-ブチルリチウム19.9ミリモルを含むヘキサン溶液を仕込み、内温を 60°C に昇温して30分間重合させた。スチレンの重合転化率は、ほぼ100%であった。重合溶液の一部を採取し、得られたポリスチレンの重量平均分子量を測定したところ、14,800であった。

次いで、内温が75℃を超えないように制御しながら、イソブレン1,840部を60分掛けて連続的に添加した。添加終了後、70℃で更に1時間反応させた。この時点の重合転化率は、ほぼ100%であった。

得られた重合溶液に、 β -ナフトレンスルホン酸-ホルマリン縮合物のナトリウム塩の1%水溶液0.362部を添加して重合反応を停止し、ポリスチレンブロックとポリイソブレンブロックとからなるジブロック構造の共役ジエン重合体Aを得た。このものの重量平均分子量は、178,000であった。

[0063] 共役ジエン重合体Aの上記重合溶液に、p-トルエンスルホン酸(水分量150ppm以下)16.6部のトルエン溶液を添加し、75℃で6時間環化反応を行った。その後、炭酸ナトリウム6.39部を含む炭酸ナトリウム25%水溶液を添加して環化反応を停止し、80℃で30分間攪拌した。次いで、共沸還流脱水により、反応系から水を除去した後、孔径2 μ mのガラス繊維フィルターで反応系中の触媒残渣を除去して、共役ジエン重合体環化物AK0の溶液を得た。

得られた共役ジエン重合体環化物AK0の溶液に、共役ジエン重合体環化物AK0に対して200ppmに相当する量のヒンダードフェノール系酸化防止剤2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン及び同じく200ppmに相当する量のリン系酸化防止剤2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイトを添加した後、溶液中のシクロヘキサンの一部を留去し、更に真空乾燥を行ってシクロヘキサン及びトルエンを除去して、固形状の酸化防止剤含有共役ジエン重合体環化物AKを得た。共役ジエン重合体環化物AK0の重量平均分子量は143,000、不飽和結合減少率は51.0%であった。結果を表1に示す。

得られた共役ジエン重合体環化物AKを短軸混練押出機(池貝社製、短軸混練押出機(40 ϕ 、L/D=25、ダイス ϕ =3mm、一穴))を使用して、シリンダー1の温度:140℃、シリンダー2の温度:150℃、シリンダー3の温度:160℃、シリンダー4の温度:170℃、ダイスの温度:170℃、回転数25rpmの混練条件で混練して、ペレット化し、ペレットakを得た。

[0064] (製造例2:共役ジエン重合体環化物BK、及び共役ジエン重合体環化物BK/ポリ

エチレンブレンド物の製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、10mm角に裁断したポリイソブレン(シス-1, 4構造単位73%、トランス-1, 4構造単位22%、3, 4構造単位5%、重量平均分子量154, 000)300部を、シクロヘキサン700部とともに仕込み、反応器内を窒素置換した。内容物を75℃に加温して攪拌下でポリイソブレンをシクロヘキサンに完全に溶解した後、水分量が150ppm以下のp-トルエンスルホン酸2. 4部を25%トルエン溶液として投入し、80℃以下で環化反応を行った。7. 5時間反応を継続した後、25%炭酸ナトリウム水溶液3. 68部を投入して反応を停止した。80℃で共沸還流脱水により水分を除去した後、孔径2 μ mのガラス繊維フィルターを用いて、系中の触媒残渣を除去して、共役ジエン重合体環化物BK0の溶液を得た。

- [0065] 得られた共役ジエン重合体環化物BK0の溶液に、共役ジエン重合体環化物BK0に対して、400ppmに相当する量のヒンダードフェノール系酸化防止剤2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、同じく800ppmに相当する量のリン系酸化防止剤2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト及び共役ジエン重合体環化物BK100部に対して35部のポリエチレンペレット(メルトフローレート(MFR)=4. 0(g/10min, 190℃、荷重2. 16kg)、出光興産社製、商品名「モアテック0438」)を添加した後、溶液中のシクロヘキサンの一部を留去し、更に真空乾燥を行ってシクロヘキサン及びトルエンを除去して、固形状の酸化防止剤含有共役ジエン重合体環化物BK/ポリエチレンブレンド物を得た。別途、共役ジエン重合体環化物BK0の溶液に上記2種類の酸化防止剤のみを添加した後、溶液中のシクロヘキサンの一部を留去し、更に真空乾燥を行ってシクロヘキサン及びトルエンを除去して、共役ジエン重合体環化物BKを得た。共役ジエン重合体環化物BK0の重量平均分子量は138, 000、不飽和結合減少率は46. 5%であった。

前記共役ジエン重合体環化物BK/ポリエチレンブレンド物を製造例1と同様の混練条件で混練して、ペレット化し、共役ジエン重合体環化物BK/ポリエチレンブレンド物のペレットbk/eを得た。

[0066] (製造例3)

共役ジエン重合体環化物BKに代えて共役ジエン重合体Aを用いるほかは、製造例2と同様にして、共役ジエン重合体A/ポリエチレンブレンド物のペレットa/eを得た。

[0067] (実施例1～4及び比較例1～3)

エチレンービニルアルコール共重合体1(クラレ社製、エバールH101B、酸素透過速度 $0.8\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 、透湿度 $28\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 、MFR=1.6(g/10min, 190℃、荷重2.16kg))のペレットev1、エチレンービニルアルコール共重合体2(クラレ社製、エバールE105B、酸素透過速度 $1.3\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 、透湿度 $19\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 、MFR=5.5(g/10min, 190℃、荷重2.16kg))のペレットev2並びに製造例1、2及び3でそれぞれ得たペレットak、bk/e及びa/eを表1に示す配合比に従って、短軸混練押出機(池貝社製、短軸混練押出機(40φ、L/D=25、ダイスφ=3mm、一穴))を使用して、シリンダー1の温度:165℃、シリンダー2の温度:175℃、シリンダー3の温度:185℃、シリンダー4の温度:190℃、ダイスの温度:190℃、回転数25rpmの混練条件で混練して、ペレット化し、表1に示すペレットpd～pg(本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物)並びにph～pjを得た。

[0068] (実施例5～8及び比較例4～6)

ラボプラストミル短軸押出機(東洋精機製作所社製)にT-ダイ(ダイ温度200℃)及び二軸延伸試験装置(東洋精機製作所社製)を接続して構成した成型装置により、実施例1～4及び比較例1～3で作製したペレットpd～pjから、それぞれ対応する、幅100mm、厚さ20μmのフィルムd～jを押出成形した。

これらのフィルムd～jについて、酸素ガス透過速度及び透湿度を測定した。結果を表2に示す。

また、これらのフィルムd～jを200mm×200mmの大きさに裁断し、アルミパウチ(桜物産社製、「ハイレトルトアルミ ALH-9」)に入れ、内部の空気を完全に除去した後、100ccの酸素濃度20.7%の空気を封入して、40℃で30日間保存した後のパウチ内の酸素濃度を測定した。結果を表2に示す。

[0069] (実施例9～12及び比較例7～9)

ポリプロピレン(メルトフローレート(MFR)=6.9(g/10min、190℃、荷重2.16kg)、出光興産社製、「F734NP」)から作製した厚さ30 μ mの無延伸ポリプロピレンフィルムと上記各フィルムd～jとを、125℃に設定したホットロールラミネーター(ECEL AM II 355Q、Gmp Co. LTD製)を用いてラミネート接着させ、それぞれ対応するラミネートフィルムLd～Ljを得た。

得られたラミネートフィルムLd～Ljから15mm×150mmの短冊状試験片を切り出し、ポリプロピレンフィルムと各フィルムd～jとの間のラミ強度を測定した。結果を表2に示す。

[0070] [表1]

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
共役ジエン重合体環化物 (及びポリエチレン)							
ペレット記号	ak	bk/e	ak	ak	a/e	a/e	—
原料重合体(部)							
共役ジエン重合体環化物AK	20	—	40	20	—	—	—
共役ジエン重合体環化物BK	—	20	—	—	—	—	—
共役ジエン重合体A	—	—	—	—	20	20	—
ポリエチレン	—	7	—	—	7	7	—
エチレン-ビニルアルコール共重合体							
ペレット記号	ev1	ev1	ev2	ev2	ev2	ev2	ev2
原料重合体(部)							
エチレン-ビニルアルコール 共重合体1	80	80	—	—	—	—	—
エチレン-ビニルアルコール 共重合体2	—	—	60	80	80	80	100
ステアリン酸コハルト	—	—	—	—	—	0.2	0.2
樹脂組成物ペレット	pd	pe	pf	pg	ph	pi	pj
フィルム	d	e	f	g	h	i	j

[0071] [表2]

	実施例				比較例		
	5	6	7	8	4	5	6
フィルム	d	e	f	g	h	i	j
酸素透過速度 (cc(20 μ m)/m ² ·day·atm)	0.21	0.16	0.09	0.43	1.9	0.90	0.51
透湿度 (g/m ² ·24hr)	15	16	6.5	14	17	18	18
酸素濃度 (容積%)	1.1	1.0	0.1	0.9	20.6	5.6	5.5

	実施例				比較例		
	9	10	11	12	7	8	9
ラミネートフィルム	Ld	Le	Lf	Lg	Lh	Li	Lj
ラミ強度 (g/15mm)	0.9	1.2	0.6	0.7	0.1	0.1	0.1

[0072] 表2の結果から、共役ジエン重合体環化物とエチレンービニルアルコール共重合体とを含有してなる本発明の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物は、原料として用いたエチレンービニルアルコール共重合体(比較例3)よりも低い酸素透過速度を有し、また、優れた酸素吸収性を示すことが分かる(実施例5～8)。また、原料として用いたエチレンービニルアルコール共重合体(比較例3)よりも低い透湿度を有して、酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物として優れていることが分かる。

更に、本発明の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体において、酸素吸収性ガスバリアー構造体層と密封材層との間のラミ強度が優れていることが分かる(実施例9～12)。

請求の範囲

- [1] 共役ジエン重合体環化物と $0.2 \sim 20 \text{cc} (20 \mu \text{m}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)の酸素透過速度を有するエチレンービニルアルコール共重合体とを含有してなる酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物。
- [2] 共役ジエン重合体環化物が10%以上の不飽和結合減少率を有するものである請求の範囲第1項に記載の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物。
- [3] 共役ジエン重合体環化物が30～75重量%の不飽和結合減少率を有するものである請求の範囲第2項に記載の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物。
- [4] 共役ジエン重合体環化物が、[ポリイソブレン環化物]及び/又は[重量平均分子量が1,000～500,000の芳香族ビニル重合体ブロックと、少なくとも一つの共役ジエン重合体ブロックと、を有してなるブロック共重合体の環化物]である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物。
- [5] 共役ジエン重合体環化物が8,000ppm以下の酸化防止剤を有するものである請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物。
- [6] 共役ジエン重合体環化物とエチレンービニルアルコール共重合体との重量比(共役ジエン重合体環化物/エチレンービニルアルコール共重合体)が50/50～5/95である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物。
- [7] 共役ジエン重合体環化物とエチレンービニルアルコール共重合体との重量比(共役ジエン重合体環化物/エチレンービニルアルコール共重合体)が40/60～20/80である請求の範囲第6項に記載の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物。
- [8] 更に $0.2 \sim 20 \text{cc} (20 \mu \text{m}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)の酸素透過速度を有するエチレンービニルアルコール共重合体以外の、 α -オレフィン樹脂を含有してなる請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物。
- [9] $0.2 \sim 20 \text{cc} (20 \mu \text{m}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20°C 、相対湿度65%)の酸素透過速度を有するエチレンービニルアルコール共重合体以外の α -オレフィン樹脂の含有量が、共役ジエン重合体環化物100重量部に対して、10～150重量部である、請求の範

図第8項に記載の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物。

- [10] 請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の酸素吸収性ガスバリアー樹脂組成物を成形してなる酸素吸収性ガスバリアー構造体。
- [11] $1\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}(20^\circ\text{C}、\text{相対湿度}65\%)$ 以下の酸素透過速度を有する請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の酸素吸収性ガスバリアー構造体。
- [12] 請求の範囲第10項又は第11項に記載の酸素吸収性ガスバリアー構造体の層と密封材層とを有してなる酸素吸収性ガスバリアー多層構造体。
- [13] 請求の範囲第12項に記載の酸素吸収性ガスバリアー多層構造体からなる包装材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L29/04 (2006.01), B32B27/28 (2006.01), C08L15/00 (2006.01), C08L23/00 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/18-27/28, C08L15/00, C08L23/00-23/24, C08L29/00-29/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-008823 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 13 January, 2005 (13.01.05), Claims 1, 3, 6; Par. Nos. [0007], [0008], [0021] to [0024], [0028]; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2002-146217 A (Kuraray Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Full text	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 May, 2006 (09.05.06)

Date of mailing of the international search report

16 May, 2006 (16.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2006/305336

JP 2002-146217 A	2002.05.22	WO 200218496 A1	2002.03.07
		AU 200182597 A	2002.03.13
		JP 2002155214 A	2002.05.28
		KR 2002047313 A	2002.06.21
		US 2003018114 A1	2003.01.23
		CN 1392893 A	2003.01.22
		EP 1314761 A1	2003.05.28
		US 6822031 B2	2004.11.23
		AU 779071 B2	2005.01.06

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))											
Int.Cl. C08L29/04 (2006.01), B32B27/28 (2006.01), C08L15/00 (2006.01), C08L23/00 (2006.01)											
B. 調査を行った分野											
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))											
Int.Cl. B32B 27/18-27/28, C08L 15/00, C08L 23/00-23/24, C08L 29/00-29/04											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの											
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X	JP 2005-008823 A (東洋製罐株式会社)、2005.01.13、【請求項1】、 【請求項3】、【請求項6】、【0007】、【0008】、【0021】 ～【0024】、【0028】、【実施例】、 (ファミリー無し)	1-13									
A	JP 2002-146217 A (株式会社クラレ)、2002.05.22、全文	1-13									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献											
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日									
09.05.2006		16.05.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 中川 淳子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

JP 2002-146217 A	2002. 05. 22	WO 200218496 A1	2002. 03. 07
		AU 200182597 A	2002. 03. 13
		JP 2002155214 A	2002. 05. 28
		KR 2002047313 A	2002. 06. 21
		US 2003018114 A1	2003. 01. 23
		CN 1392893 A	2003. 01. 22
		EP 1314761 A1	2003. 05. 28
		US 6822031 B2	2004. 11. 23
		AU 779071 B2	2005. 01. 06